

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

43030T-D. D25.  
US-055983. T27.  
Colgate-Palmolive Co.

COLG.17-07-70.

D11-A1, D11-D1.

2

71

Chsu.  
C11d-03/00 C11d-17/00 (31-03-72)...  
HEAVY DUTY DISHWASHING DETERGENT - CONTG AN  
OIL, AND POLAR SUBSTANCES..

#### NEW

Liquid detergent comprising (a) a major part consisting of an oily layer and (b) a minor part consisting of polar substances, in which (a) comprises an oil having a density lower than that of (b), and (b) comprises an anionic organic synthetic detergent contg a higher alkylarylsulphonate, an alkyl(higher)alkoxy ether sulphate, Mg ions and a lower alcohol. The detergent is present in an amount of 5-60%, the Mg ions as 0.1-10% and the alcohol as 5-40% (based on the polar substances). The ratio (a) : (b) is 1:2 - 1:30.

#### USE

As a dish washing detergent for use in hard water.

#### DETAILS

The ether sulphate is pref of a polyalkylene oxide,

the higher alkyl contg. 10-18C. The oxide is of a lower alkylene and contains 1-8 oxide groups and the alkylaryl sulphonate is a higher alkyl benzene sulphonate the alkyl group contg 10-18C. The salts are of metals,  $\text{NH}_4$ , lower alkylammonium, lower alkanolamino or mixtures of these. The Mg ions are present as the Mg salt of the detergent, the salt being 0.5-40% of (b), or as an inorganic water-soluble salt which is 1.5-15% of (b). The lower alcohol in (b) is pref. EtOH and the detergent may also contain 4-100% of a mono or diethanolamide of a higher fatty acid of a lower alcohol and 2-12% of a water-soluble salt of a lower alkyl subst benzene or toluene. Pref. oils are vegetable oils e.g. maize oil, soya oil etc although animal oils and fats can also be used, as can mineral oils.

#### EXAMPLE

A suitable detergent comprised 23.8 pts Na 12-16C linear alkyl benzene sulphonate, 13.2 pts ammonium 12-15C fatty alcohol triethoxy sulphate, 5 pts lauric/myristic diethanolamide, 2 pts anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , 17 pts denatured EtOH, 39 pts deionised water and 11.1 pts soya oil.

43030T

43031T-BDE. B5-D16-E14. KYOW.17-07-70.  
JA-062062. T27.  
Kyowa Hakko Kogyo Co Ltd. \*FR-2101759-Q.  
C12d-13/00 (31-03-72)...  
L-TYROSINE BY FERMENTATION - USING TYROSINE-  
RESISTANT. CORYNEBACTERIUM GLUTAMICUM..

#### NEW

Process for the production of L-tyrosine (I) by culture of a glutamic acid- and L-tyrosine-producing coryneform bacteria, such as *Corynebacterium glutamicum*, which is resistant to tyrosine, phenylalanine, or analogous compounds.

#### USE

(I) is a food substituent.

#### ADVANTAGE

Better yields than are obtained using the process described in JA 14395/63.

#### DETAILS

The products analogous to tyrosine, to which the bacteria may be resistant, include 3-aminotyrosine, 2-aminotyrosine, p-aminophenylalanine,  $\alpha$ -methyltyrosine, o, m or p-F phenylalanine,  $\beta$ -2-thienyl alanine, 3-hydroxytyrosine,  $\beta$ -2-pyrrolylalanine and 3,4-dihy-

B10-B2B, B12-J1.

2

53

dxyphenylalanine.

The resistant strains are formed by causing the bacteria to mutate, e.g. with U.V. light, X-rays, cobalt 60, chemical treatment, etc. and examining the resistance of the mutant. Strains resistant to two or more of these compounds are formed by treatment of a strain already resistant to one or more of the compounds. The culture of the bacteria, and work-up of the product are conventional.

#### EXAMPLE

*Corynebacterium glutamicum* ATCC 21568 produces (I) and is resistant to 3-aminotyrosine.

A seed culture was prepared by culturing this strain at 30°C for 24 hours in a mixture of 2% glucose, 1% peptone, 1% yeast extract and 0.3% NaCl.

1 ml. of this seed culture was added to 10 ml. of a solution containing 10% sucrose, 0.05%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.05%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.025%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.5% NZ-amine, 30  $\mu\text{g/l}$ . biotin and 2%  $\text{CaCO}_3$  (pH 7.2). The culture was effected at 30°C for 4 days, with shaking 5.7 mg./ml. (I) were formed.

1 litre of the culture liquor was adjusted to pH 10

Contd 43031T

with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and centrifuged. The liquid was evaporated to 50 ml., adjusted to pH 7 with HCl and cooled. 3.8 g. (I) were obtained.

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : 2.101.710  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

②① N° d'enregistrement national : 71.25842  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# ①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 15 juillet 1971, à 14 h 14 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 6 mars 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 31-3-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) .. C 11 d 3/00//C 11 d 17/00.

⑦① Déposant : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, résidant aux États-Unis  
d'Amérique.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, Paris (9).

⑤④ Détergent liquide.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
17 juillet 1970, n. 55.983 aux noms de William Chirash et Steven Lang Sung.*

Les détergents liquides à plusieurs phases possèdent certains avantages qui font qu'ils ont de plus en plus attiré l'attention des consommateurs au cours de ces dernières années. On peut, avec une phase huileuse séparée, obtenir un produit ayant un aspect attrayant, qui contient suffisamment d'huile pour empêcher un dessèchement excessif de la peau, tout en contenant également des ingrédients détersifs permettant un lavage efficace. Les proportions correctes de détergent et d'huile sont automatiquement réparties, simplement en secouant la composition à deux phases, ce qui a pour effet de créer une émulsion éphémère.

Bien que le concept de l'utilisation d'un détergent en association avec une huile séparée soit intéressant, la préparation d'un produit satisfaisant, dans lequel de l'huile et une solution de détergent sont présentes sous forme de phases séparées pose des problèmes. L'huile libre présente une tendance à supprimer le pouvoir moussant du détergent et cela est désavantageux, car le produit perd alors de son attrait pour le consommateur. La plupart des consommateurs considèrent que la présence de mousse indique de manière concluante que la détergence du produit est efficace. Les autres problèmes posés par ces produits sont en relation avec la tendance qu'ont les constituants des compositions détergentes de se répartir entre les diverses phases, provoquant parfois l'apparition d'un louche ou la formation d'une émulsion, ce qui peut être gênant. Habituellement, il faut également éviter la formation d'une phase intermédiaire entre les phases huileuse et polaire. En outre, il est de tradition depuis longtemps, dans la préparation des détergents liquides sous forme d'émulsion, d'essayer dans toute la mesure du possible de conserver au produit sa forme d'émulsion, plutôt que d'empêcher sa création. C'est ainsi que les buts de la présente invention sont contraires à ceux visés dans la préparation de la plupart des détergents liquides émulsionnables antérieurs. Néanmoins, bien qu'il soit difficile de réaliser une excellente émulsification, il est également difficile d'empêcher un certain degré d'émulsification lorsqu'on met en présence les divers constituants d'émulsions. En outre, le maintien de phases séparées qui ont un aspect attrayant et qui sont nettement non miscibles, posé, en fait, un problème, particulièrement lorsqu'on considère que ces produits doivent rester en cet état pendant longtemps et dans beaucoup de conditions de magasinage différentes, et qu'on doit pouvoir les préparer par des procédés courants de mélange et de mise en flacon. Ces problèmes

ont été résolus par la présente invention et, point parti ulièrement important, on a découvert, en outre, que ces nouveaux détergents liquides possèdent d'excellentes propriétés détersives et moussantes, en particulier dans l'eau douce, malgré la présence de  
5 l'huile libre. En fait, contre toutes prévisions, les compositions selon l'invention, contenant des ions magnésium et de l'huile libre, moussent encore mieux que des compositions comparables ne contenant ni ions magnésium ni huile.

C'est ainsi que la présente invention a pour objet un déter-  
10 gent liquide caractérisé en ce qu'il comprend une partie supérieure constituée par une couche huileuse et une partie inférieure constituée par un corps polaire, la couche supérieure huileuse comprenant une huile végétale ayant une densité inférieure à celle du corps inférieur, et le corps aqueux inférieur comprenant de 5 à 60 % de  
15 détergent organique anionique synthétique qui comprend un alcoyl-aryl sulfonate supérieur et un polyalcoxy éther sulfate d'alcoyle supérieur, de 0,1 à 10 % d'ions magnésium et de 5 à 40 % d'alcool inférieur, les proportions de corps polaire à couche huileuse étant comprises entre 2/1 et 30/1.

20 La phase polaire comprend de préférence des proportions mineures d'agent hydrotrope, qui est habituellement un sel d'un alcoyl-aryl sulfonate inférieur, de l'eau, de préférence désionisée, et autres détergents organiques anioniques synthétiques, sulfatés ou sulfonés, ou autres additifs améliorant le pouvoir moussant. Il est  
25 préférable d'utiliser un détergent au magnésium, par exemple un alcoyl(sup.) benzène sulfonate de magnésium, comme source d'ions magnésium, bien qu'on puisse également utiliser des sources minérales de magnésium, par exemple tous sels de magnésium hydrosolubles appropriés, notamment le chlorure et le sulfate. D'une façon générale,  
30 l'alcoyl aryl sulfonate supérieur, qu'il s'agisse du sel de magnésium ou d'un autre sel ou mélange de sels, est un constituant majeur du composant détergent organique anionique synthétique de la couche polaire du produit. Il est bien entendu qu'on peut également utiliser les adjuvants habituels pour modifier les propriétés et  
35 les qualités esthétiques, tels qu'agents épaississants, colorants, parfums, etc.

La couche huileuse des compositions selon l'invention est constituée par toute huile appropriée ayant une densité lui permettant de flotter au-dessus de la couche polaire et de rester séparé  
40 de celle-ci, et qui n'empêche pas le produit de mousser. Cette

huile doit également pouvoir être versée facilement et doit être temporairement dispersable dans le restant de la composition détergente, par exemple lorsque le consommateur secoue le récipient. Cette aptitude à être aisément versé est une caractéristique importante, car le produit selon l'invention est destiné à servir de détergent liquide et, en conséquence, doit pouvoir être versé hors du flacon habituel, à col étroit. L'huile doit être dispersable de manière à pouvoir être transformée en une dispersion temporairement homogène avec la phase polaire lorsqu'on la secoue, de manière qu

le produit versé hors du flacon ait la même composition tout au long de la période d'utilisation du contenu. Habituellement, la masse volumique de ces huiles est comprise entre 0,6 et 0,9 g par centimètre cube. Elles doivent également, normalement, avoir une viscosité inférieure à 250 centipoises. Parmi les huiles les plus

désirables à utiliser, on citera les huiles végétales telles que l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile de graine de coton, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de sésame et l'huile de noix de coco, bien qu'on puisse également utiliser d'autres huiles végétales telles que l'huile de palmiste, l'huile de noix de babassu, l'huile de graines de soleil et l'huile de carthame. On peut

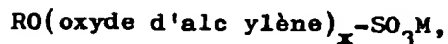
utiliser des huiles et graisses animales, mais, d'une façon générale, elles sont présentes en relativement petites quantités, par exemple ne représentant qu'une proportion mineure de la phase huileuse, parfois pour des raisons de viscosité ou d'odeur, ou pour des

raisons d'altération en cours de magasinage. Néanmoins, on peut utiliser des graisses à basse viscosité purifiées et autres graisses et huiles animales dont on peut encore abaisser la viscosité par la présence de solvants organiques, par exemple de petites proportions d'hydrocarbures, d'hydrocarbures chlorés, d'éthers, d'alc

canols inférieurs ou alcools gras inférieurs. On peut utiliser des huiles minérales, y compris leur forme préférée, une huile minérale blanche légère à basse viscosité peu odorante, telle que les huiles minérales légères désodorisées du commerce, bien qu'il soit préférable de les utiliser en proportion mineure dans la phase huileuse, pouvant habituellement atteindre environ 20 % de cette phase. L'amélioration du pouvoir moussant du produit, obtenue du fait de la présence des ions magnésium et des détergents synthétiques, n'est pas aussi bonne avec l'huile minérale que celle obtenue avec les huiles végétales précitées, dans les produits selon l'invention.

L'alcool éther sulfate qui est habituellement le constituant

détergent principal de la phase polaire répond à la formule :



dans laquelle R est un groupe alcoyle de 10 à 18 atomes de carbone, x a une valeur de 1 à 8, de préférence de 2 à 5 et, mieux, de 3 environ, et M est un cation formateur de sel. Le groupe oxyde d'alcoylène est un oxyde d'alcoylène inférieur, habituellement l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, ou un mélange de ceux-ci.

Les cations formateurs de sels peuvent être des cations ammonium, alcoyl ammonium, alcanolamine, de métal alcalin ou autre métal hydrosoluble formateur de sel, par exemple alcalino-terreux ou de magnésium. Il est bien entendu qu'on peut également utiliser des mélanges de ces cations. Si on utilise des cations ammonium ou alcanolamine, on peut utiliser de l'ammonium et des alcanolamines mono-, di- et trisubstitués. Dans ces cas, les groupes alcoyle ont de 1 à 4 atomes de carbone et, mieux, environ 2 atomes de carbone.

Les alcoyl éther sulfates sont préparés par des procédés connus, consistant à condenser des oxydes d'alcoylène inférieur avec des alcools monohydriques supérieurs, en les proportions désirées, puis à sulfater le produit, habituellement à l'aide d'acide sulfurique, et à le neutraliser à l'aide d'une base ou d'un sel basique, qui comprend le cation formateur de sel. Il est bien entendu qu'on peut utiliser des mélanges de chacun des agents neutralisants, des oxydes d'alcoylène et des alcools monohydriques. Par exemple, les alcools peuvent provenir d'huiles ou graisses, par exemple de l'huile de noix de coco ou du suif, et on peut utiliser des mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, ensemble, ou après polymérisation partielle préalable.

Les alcoylaryl sulfonates, qui constituent une partie du composant détergent anionique de la phase polaire, sont ceux qui sont hydrosolubles et, de préférence, sont des sels de magnésium. Toutefois, on peut utiliser d'autres alcoyl aryl sulfonates lorsqu'on ajoute les ions magnésium à la composition à l'aide d'autres sels ou composés de magnésium. C'est ainsi que les cations utilisables dans ces alcoyl aryl sulfonates sont les mêmes que ceux cités ci-dessus à propos des alcoyl éther sulfates. Apparemment, en solution dans la phase aqueuse des compositions détergentes, il s'établit un équilibre entre les divers cations, de sorte qu'on peut obtenir des résultats comparables en utilisant par ex mple, des sels détergents de métaux alcalins et des sels de magnésium inorganiques, ou des

sels de magnésium détergents et des sels inorganiques de métaux alcalins. Néanmoins, de manière étrange, on a découvert qu'on obtient des résultats remarquables lorsque le détergent est utilisé dans un détergent au magnésium.

5 Le groupe alcoyle de l'alcoyl sulfonate aromatique a une chaîne dont la longueur habituelle est de 10 à 18 atomes de carbone et, de préférence, qui est linéaire. Il est préférable que le groupe sulfonate soit rattaché au noyau benzénique en une position en ortho ou en para par rapport à l'alcoyle. On peut, au lieu des al-  
10 coyles linéaires, utiliser des alcoyl aryl sulfonates à chaîne ramifiée dans lesquels le groupe alcoyle provient d'une oléfine à chaîne à peu près linéaire ou d'une oléfine inférieure hautement polymérisée, telle que le propylène. Il est préférable qu'ils contiennent de 10 à 14 atomes de carbone et, mieux, environ 12 atomes  
15 de carbone en moyenne, pour obtenir les effets détersifs les plus souhaitables et pour qu'ils soient compatibles avec les compositions selon l'invention. Bien entendu, on peut, à la place du noyau aromatique benzénique du groupe aryle, utiliser des noyaux aromatiques similaires, par exemple toluyle, naphtyle, xylyle ou phényle,  
20 qui peuvent être substitués par des groupes non interférants, par exemple alcoyle inférieur, alcoxy inférieur, ou un halogène, par exemple le chlore, le brome, le fluor ou l'iode.

L'alcanolamide d'acide gras supérieur utilisé pour stabiliser la mousse et "conditionner" les mains est un monoalcanolamide ou un  
25 dialcanolamide, dans lequel la fraction alcanol est un alcanol inférieur, de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple éthanol ou isopropanol. Le groupe gras supérieur a de 10 à 16 atomes de carbone et, de préférence, de 12 à 14 atomes de carbone, par exemple : mono-éthanolamide laurique-myristique ou diéthanolamide laurique-myristique,  
30 que, le groupe gras supérieur provenant de l'huile de noix de coco. Ces substances se sont avérées améliorer la stabilité du détergent liquide à deux phases selon l'invention et, en même temps, ont des effets désirables sur l'utilité du produit, stabilisant la mousse engendrée et aidant l'activité détersive. Ils aident les ions magné-  
35 sium à exercer leurs effets de stabilisation de la mousse et d'aide à la détergence.

Lorsqu'on utilise des sels d'alcoyl aryl sulfonates autres que les sels de magnésium, l'ion magnésium peut être ajouté aux compositions selon la présente invention à l'aide de sels de magnésium  
40 inorganiques ordinaires, habituellement des sels d'acides forts



tels que le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésium accessibles dans le commerce. Le chlorure de magnésium est souvent ajouté sous forme hexahydratée, tandis que le sulfate de magnésium anhydre est accessible dans le commerce et se dissout facilement dans la phase aqueuse.

Il est bien entendu qu'on peut utiliser d'autres sels de magnésium, par exemple des nitrates de magnésium, tout comme des sels organiques de magnésium et autres composés. Le facteur important, en ce qui concerne les sels, est qu'ils doivent être suffisamment hydrosolubles pour permettre l'ionisation du magnésium et pour permettre au restant du sel de se dissoudre dans la couche aqueuse inférieure du corps polaire.

L'alcool inférieur est de préférence l'éthanol, bien qu'on puisse utiliser l'isopropanol et autres alcools inférieurs appropriés de 2 à 4 atomes de carbone, en particulier en présence de proportions majeures d'éthanol. On peut, dans certains cas, leur adjoindre d'autres alcools inférieurs, en proportions mineures, pour obtenir les effets adjuvants désirés. Habituellement, toutefois, on utilise l'éthanol ou l'isopropanol. Ces alcools inférieurs appropriés ont un effet solubilisant sur le reste de la phase aqueuse qu'ils clarifient. Ils aident également à maintenir une ligne de démarcation nette entre les phases huileuse et polaire. Au lieu d'éthanol pur, on peut utiliser des solutions aqueuses de cet alcool, tout comme de divers alcools dénaturés, de préférence ceux qui ne risquent pas, pour d'autres raisons, d'être indésirables dans les compositions détergentes liquides, par suite de résidus, d'odeur ou autres inconvénients.

L'eau utilisée dans ces compositions est de préférence de l'eau désionisée ou distillée, à peu près complètement exempte d'impuretés colorées et autres. Cette eau, ou une forme plus pure, est parfois déjà présente dans les constituants ajoutés à la composition, sous forme d'eau d'hydratation de sels, ou comme solvant pour certains des produits de qualité technique qui peuvent être utilisés. Toutefois, si on ajoute de l'eau, il est préférable qu'elle soit désionisée.

On peut éventuellement ajouter d'autres composés à la phase aqueuse de la composition selon l'invention, à des fins particulières. C'est ainsi qu'on peut utiliser d'autres détergents, par exemple des sulfonates d'alpha oléfines, des sulfates d'alcoyle supérieur, des sulfates de monoglycérides, des alcanes sulfonates supé-

rieurs, des N-alcoyl sarcosides gras supérieurs et autres déter-  
gents anioniques. Dans certains cas, on peut utiliser de petites  
proportions de détergents amphotères ou cationiques, ou bien des  
détergents non-ioniques, en quantité plus importante. On peut éga-  
5 lement faire appel à des additifs pour améliorer le pouvoir mous-  
sant ou la détergence, par exemple des oxydes d'amines, des amides  
d'huiles végétales, des sulfonamides et substances polymères, par  
exemple de la carboxyméthylcellulose sodique. On peut incorporer  
dans les compositions des hydrotropes tels que le xylène sulfonate  
10 de sodium, le toluène sulfonate de sodium, le benzène sulfonate d'-  
ammonium et autres substances bien connues dans ce but. Ces subs-  
tances sont habituellement des sels hydrosolubles d'acide benzène  
ou toluène sulfonique substitué par un alcoyle inférieur, dans les-  
quels le groupe alcoyle a de 1 à 4 atomes de carbone. La considéra-  
15 tion principale est que les divers composés qui peuvent être ajou-  
tés doivent avoir une solubilité suffisante pour permettre l'obten-  
tion d'une solution ou d'un mélange suffisamment clairs ou accepta-  
bles, et ne doivent pas affecter défavorablement les propriétés dési-  
rables de la part des constituants principaux.

20 Bien que les divers ingrédients de ces produits agissent habi-  
tuellement de manière sélective, en devenant partie d'une phase ou  
de l'autre, dans une certaine mesure, il s'établira un certain équi-  
libre entre phases de certaines substances dont une proportion ma-  
jeure se dissoudra dans une phase et une proportion mineure se dis-  
25 soudra dans l'autre phase. Malgré cela, il semble néanmoins que la  
composition conservera sa stabilité pendant longtemps, habituelle-  
ment pendant un an, ou plus, à température ambiante, et conservera  
son aspect distinctif à deux phases.

Bien que les compositions selon la présente invention contien-  
30 nent des ions magnésium et beaucoup d'huile libre, et bien que les  
savons de magnésium aient la caractéristique d'être insolubles, les  
produits selon l'invention existent effectivement sous forme de dé-  
tergents liquides à plusieurs phases, dans lesquels les phases sont  
phénoménalement claires. En outre, les ions magnésium présents ne  
35 déstabilisent pas la composition, comme on aurait pu s'y attendre  
et, en fait, ils peuvent aider à conserver la douceur des huiles de  
la phase supérieure. Dans ce cas, la stabilité et la clarté ne sont  
pas simplement le résultat d'un réglage du pH, puisque le pH de la  
composition selon l'invention est à peu près neutre ou légèrement  
40 alcalin, ayant habituellement une valeur de 5 à 10 et, mieux, de 6

à 8.

Comme précédemment indiqué, il est préférable d'obtenir les ions magnésium, dans la phase aqueuse, par ionisation d'un alcoyl aryl sulfonate de magnésium détergent. On a découvert que cela améliore le point de trouble des compositions selon l'invention, par comparaison avec des compositions similaires dans lesquelles l'ion magnésium est ajouté à l'aide d'un sel inorganique. On n'a pas encore élucidé la raison de cet effet, particulièrement du fait des théories généralement admises que l'équilibre est atteint dans les diverses solutions, quelle que soit la source d'où les ions proviennent. L'abaissement du point de disparition du trouble est important; car il permet de stocker les détergents liquides à température plus basse, sans séparation. Bien entendu, bien qu'il puisse se produire une séparation à très basse température, les solutions se clarifient lorsqu'on les réchauffe à température ambiante et ainsi, lorsqu'elles sont vendues en magasins, elles ont un aspect clair à deux phases caractéristique.

Les proportions des divers constituants des compositions selon l'invention sont habituellement maintenues dans les gammes décrites, de manière à assurer l'obtention des meilleurs produits. Au total, l'alcoyl(sup.)polyalcoxy éther sulfate et l'alcoylaryl sulfonate supérieur doivent représenter de 5 à 60 % de la phase polaire, si ce sont là les seuls détergents organiques synthétiques anioniques présents. Si d'autres détergents anioniques sont présents, ils peuvent remplacer une partie de l'un et/ou l'autre des deux détergents précités. Il est préférable d'utiliser de 2 à 25 % de l'éther sulfate et, mieux, de 10 à 20 %. Il est également préférable d'utiliser de 3 à 40 % d'alcoyl aryl sulfonate et, mieux, d'environ 20 à 30 %. On peut utiliser d'autres détergents organiques anioniques synthétiques compatibles avec les compositions selon l'invention, habituellement dans une proportion moindre. Outre les substances détergentes, il est parfois désirable que des hydrotropes soient présents, pour aider au maintien de l'uniformité de la phase polaire. D'ordinaire, on utilise de 2 à 12 % d'hydrotrope, souvent sous forme d'un sel hydrosoluble, par exemple de métal alcalin. Les alcanolamides sont souvent considérés comme exerçant un effet bénéfique sur la stabilisation de la mousse et le conditionnement des mains qui sont souvent en contact avec l'eau de vaisselle dans laquelle on dissout le détergent utilisé pour laver la vaisselle. En conséquence, il peut y avoir présence de 3 à 16 % d'alcanolamide,

habituellement un monoalcanolamide ou un dialcanolamide d'éthanol ou d'isopropanol. Il est préférabl d'utiliser de 4 à 11 % d'alcanolamide.

Le constituant de la phase polaire qui exerce l'effet bénéfique 5 que désiré sur la mousse de solutions aqueuses des détergents selon l'invention est la source des ions magnésium. Comme précédemment indiqué, il est préférable que cette source provienne d'un constituant détergent actif, par exemple un alcoyl(sup.)benzène sulfonate de magnésium. Habituellement, la teneur en magnésium du composé 10 dans lequel il est inclus est de 5 à 30 % et la phase polaire détergente de la composition selon l'invention peut contenir de 0,5 à 40 % et, mieux, de 1,5 à 30 % d'un tel composé. Lorsque le composé de magnésium utilisé est un sel inorganique, ce pourcentage est habituellement compris entre 1,5 et 15 % et, mieux, entre 1,5 et 5 %, 15 et lorsque le composé de magnésium est un détergent organique anionique, il est souvent présent en une proportion de 10 à 40 % et, mieux, de 20 à 30 %. Les ions magnésium, dont la concentration est une indication plus précise de l'efficacité de la composition détergente du point de vue de son pouvoir détersif et moussant pour 20 le lavage de la vaisselle, tout particulièrement, seront présents en une proportion de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,2 à 5 % et, mieux, de 0,4 à 3 %.

L'alcool, qui est un constituant polaire important de la phase polaire, représente habituellement de 5 à 40 % de cette phase et, 25 mieux, de 9 à 20 %. Il doit être présent en une quantité permettant de solubiliser de manière satisfaisante les divers ingrédients de la phase polaire et d'aider la phase inférieure à conserver sa nature polaire, ce qui facilite la formation d'une ligne de démarcation nette entre les phases, après leur mélange temporaire.

30 L'eau peut constituer une proportion importante ou faible de la phase inférieure, étant habituellement présente en une proportion de 0,1 à 60 % de celle-ci. Comme on le remarquera d'après la description de l'invention, la plupart des constituants de la phase inférieure sont plus solubles dans l'alcool ou d'autres consti- 35 tuants que dans l'eau et, en conséquence, l'eau n'est pas toujours le solvant principal à utiliser. Toutefois, comme la composition est destinée, en fin de compte, à se dissoudre dans l'eau, on peut l'utiliser en proportion substantielle dans ces produits. Il est préférable qu'il y ait de 10 à 50 % et, mieux, de 15 à 40 % d'eau. 40 Cette eau entr dans la composition dans les sels hydratés, comme

solvant pour certaines des compositions et, comme dans l'alcool, lorsqu'elle accompagne un mélange azéotropique. Il est bien entendu qu'on peut ajouter de l'eau aux compositions, afin qu'elle exerce sur celles-ci ses effets solvants, polarisants et diluants désirables. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il est préférable qu'elle soit désionisée bien que, lorsque la dureté de l'eau est suffisamment basse et que les impuretés ne sont pas gênantes, on puisse utiliser l'eau du robinet. On peut utiliser de l'eau distillée lorsque les teneurs en gaz carbonique et en ion cuivre ne sont pas gênantes.

Comme précédemment indiqué, il est préférable que la phase huileuse soit constituée par des huiles végétales, bien qu'elle puisse contenir certaines graisses et huiles animales ainsi que des solvants. L'huile minérale s'est avérée acceptable, en particulier en mélange avec des huiles végétales, par exemple l'huile de soja, mais habituellement, la teneur en huile minérale de la couche huileuse est de 25 % ou moins, et il est préférable d'utiliser une huile à 100 % végétale. La proportion de solvant, dans la phase supérieure, est habituellement maintenue basse. En conséquence, la phase supérieure est essentiellement une phase huileuse, plutôt qu'une phase de solvant et sa teneur en solvant est, normalement, inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 % et, mieux, est minime.

Le rapport de couche polaire à couche huileuse est compris entre 2/1 et 30/1. Il est préférable que ce rapport soit compris entre 6/1 et 20/1 et, mieux, entre 8/1 et 12/1. Lorsqu'on modifie les proportions des constituants des phases, considérés individuellement, ou les proportions des phases elles-mêmes, de manière à sortir des gammes de proportions indiquées, il s'avère souvent que les produits n'ont pas une miscibilité permanente suffisante ou ne conservent pas les mêmes pouvoirs nettoyant et moussant désirables. Cela ne signifie pas que, si l'on considère le nombre des constituants possibles dans ces compositions, l'on ne doive pas choisir soigneusement les diverses proportions des constituants, dans les gammes indiquées, afin d'assurer l'obtention des résultats les plus désirables. Toutefois, hors de ces gammes, le risque d'obtenir des compositions inefficaces ou insatisfaisantes pour les buts visés par l'invention, croît sensiblement.

Les détergents pour laver la vaisselle selon l'invention sont préparés par des procédés simples qui consistent principalement à mélanger les constituants désirés. Habituellement, la partie aqueuse

ou polaire de la composition est préparée la première, puis on y ajoute la composition huileuse, on secoue et on réalise une dispersion initiale de cette phase huileuse dans la composition, de sorte que le remplissage des flacons de produit puisse être uniforme du point de vue des proportions phase huileuse/phase polaire. Par exemple, si de l'eau et de l'alcool sont présents dans la composition, on peut mélanger ces deux constituants puis dissoudre les divers détergents et additifs dans ce mélange, la source d'ions magnésium, si elle est de nature inorganique, étant ajoutée en dernier. Ou bien, on peut dissoudre les sels de magnésium dans l'eau et dissoudre dans l'alcool d'autres constituants de la phase aqueuse, après quoi on peut mélanger ces deux solutions pour obtenir la phase polaire ou aqueuse totale. Dans certains cas, il peut être désirable de chauffer les compositions afin de provoquer une dissolution rapide de certains des constituants, mais, habituellement, pour empêcher une évaporation excessive de l'alcool, de l'eau et toutes autres matières volatiles présentes, on effectue la dissolution à une température aussi basse que possible, de préférence inférieure à 26°C bien que, dans certains cas, on puisse utiliser des températures aussi élevées que 43°C et, au stade préliminaire de la dissolution des constituants, une température aussi élevée que 71°C.

On prépare la couche huileuse simplement en mélangeant ses divers constituants huileux. Si des solvants sont présents, on les utilise habituellement pour dissoudre les substances huileuses les moins solubles, puis on mélange l'huile dissoute et le solvant avec les autres huiles. C'est ainsi que certaines substances grasses peuvent être dissoutes dans des solvants, par exemple des hydrocarbures ou alcanes inférieurs chlorés d'environ 5 à 15 atomes de carbone, puis la solution peut être mélangée avec d'autres huiles végétales fluides. Au cours de la préparation de la phase huileuse, on peut également ajouter d'autres additifs de la phase soluble dans l'huile, par exemple des conservateurs, agents colorants, bactéricides, agents de conditionnement solubles dans l'huile, par exemple de la lanoline, etc. Il est préférable de les ajouter au solvant utilisé ou à une huile fluide, au cours du processus de mélange des ingrédients de la composition.

Le mélange des phases lipophile et hydrophile peut être effectué avec un appareillage simple. Bien qu'on puisse utiliser un mélangeur de type homogénéiseur, il s'avère préférable, d'ordinaire, d'utiliser des mélangeurs classiques à hélice ou à ailettes, à une

- vitesse moyenne à faible. Habituellement, le mieux est de mélanger les phases huileuse et polaire peu de temps avant conditionnement du produit. Lorsqu'on opère ainsi, la composition du produit reste la même et les deux phases forment une émulsion ou suspension temporaire qui dure suffisamment longtemps pour que le produit ait une composition uniforme et puisse être introduit dans des flacons. Bien entendu, peu de temps après remplissage des flacons, les compositions lipophile et polaire se séparent et forment un détergent pour lavage de la vaisselle, distinctif, à deux phases.
- 10 Les détergents liquides préparés selon l'invention peuvent être utilisés de la même manière que les détergents ordinaires, à une exception, mineure, près. Juste avant utilisation, la ménagère ou le consommateur devra secouer le flacon de détergent, afin de mettre la phase huileuse en suspension dans la phase polaire. Cela
- 15 lui permettra de mesurer la quantité habituelle de détergent liquide, qui aura la teneur en huile désirée. Comme avec la plupart des détergents liquides, un plein "bouchon" suffit habituellement pour laver une cuvette ou un évier pleins de vaisselle. Ce "bouchon" représente normalement d'environ 5 à 10 cm<sup>3</sup>, de sorte qu'un litre de
- 20 liquide à laver la vaisselle servira habituellement à environ cent à deux-cent lavages. Après utilisation, le détergent se sépare à nouveau en les deux phases huileuse et polaire, montrant à la ménagère la présence de l'huile de traitement de la peau. Il est préférable que le détergent soit conditionné en récipients transparents
- 25 clairs, afin que cela se voit bien.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention. Sauf autre indication, toutes les parties sont en poids.

EXEMPLE 1.

30		<u>Parties.</u>
	Alcoyl(sup.)benzène sulfonate de sodium linéaire (alcoyle de 12 à 16 atomes de carbone)	23,8
	Triéthoxy sulfate ammonique d'alcool gras supérieur (alcool de 12 à 15 atomes de carbone)	13,2
35	Diéthanolamide laurique-myristique	5
	Sulfate de magnésium (anhydre)	2
	Ethanol (dénaturé)	17
	Eau (désionisée)	39
	Huile de soja	11,1

On mélange tous les ingrédients ci-dessus, à l'exception de l'huile de soja, en les quantités indiquées. On obtient une solution claire et homogène de phase polaire. On y ajoute l'huile de soja, toutes les opérations étant effectuées à température ambiante  
5 (24°C). Le mélangeur utilisé est un mélangeur à hélice courant, fonctionnant à faible vitesse de manière à ne pas entraîner des quantités indues d'air.

Peu de temps après avoir mélangé l'huile de soja à la phase polaire, ce qui donne une émulsion temporaire, on met le détergent  
10 en flacon, on capsule les flacons et on les scelle. Peu de temps après conditionnement, habituellement en une heure environ, l'émulsion temporaire se sépare en deux phases claires, nettement délimitées. Le produit est alors prêt à être utilisé.

Pour utiliser cette composition, le ménagère secoue simplement  
15 le flacon, afin de disperser la phase huileuse dans la phase polaire, puis verse la composition dans un évier ou une cuvette pleine de vaisselle, utilisant habituellement environ un plein bouchon par cuvette ou évier. En opérant ainsi, on obtient une excellente détergence et un bon pouvoir moussant de la part du produit, dans des  
20 eaux de duretés variables.

Dans des essais reproductibles de détergence et de pouvoir moussant affectués en laboratoire, on applique sur des "mini-assiettes" des salissures grasses normalisées, et on lave à l'aide des compositions selon l'invention, en utilisant de l'eau à une  
25 température de 49°C, la concentration du détergent liquide dans l'eau étant de 0,15 %. En opérant ainsi, le produit se révèle présenter une détergence et un pouvoir moussant améliorés dans la plupart des eaux par comparaison avec des produits similaires ne contenant pas d'ions magnésium ajoutés. Ainsi, lorsqu'on remplace le sulfate  
30 de magnésium par de l'eau, le diéthanolamide par un monoéthanolamide correspondant (qui devrait améliorer la détergence et le pouvoir moussant) et qu'on ajoute six parties de xylène sulfonate de sodium pour remplacer l'eau (ce qui devrait également améliorer le pouvoir moussant), le produit résultant n'est pas aussi bon, du  
35 point de vue du lavage de la vaisselle et de la génération de mousse que celui décrit ci-dessus, qui comprend deux parties de sulfate de magnésium.

Au lieu de l'alcoyl benzène sulfonate de sodium linéaire, on peut utiliser d'autres alcoyl aryl sulfonates tels que le lauryl  
40 ortho-chlorobenzène sulfonate de sodium, le décylbenzène sulfonate



de potassium, le pentadécyl benzène sulfonate d'ammonium, l'hexadécyl toluyl sulfonate de triéthanolamine, le tridécyl benzène sulfonate d'ammonium et un alcoyl xylyl sulfonate de sodium dans lequel le groupe alcoyle est un mélange d'alcoyles de 12 à 16 atomes de carbone. Une partie du constituant détergent anionique présent peut être fournie sous la forme d'autres détergents anioniques sulfatés et sulfonés, tels que le lauryl sulfate de sodium, le palmityl sulfonate d'ammonium, un alpha-oléfine(sup.) sulfonate de sodium, le N-lauroyl sarcoside de sodium et le lauryl sulfonate de triéthanolamine. Lorsqu'on effectue ces substitutions, dans la composition précitée, les produits résultants sont de bons détergents liquides à deux phases et ont un pouvoir moussant et détersif remarquable.

#### EXEMPLE 2.

15

#### Parties.

	Polyéthoxy sulfate ammonique d'alcool gras supérieur (alcool gras supérieur contenant en moyenne 13 atomes de carbone et polyéthoxy de trois groupes oxyde d'éthylène)	13,2
20	Alcoyl(sup.)benzène sulfonate linéaire de magnésium (alcoyle à 12 atomes de carbone)	23,8
	Alcool dénaturé	10
	Eau	53
	Huile de soja	11,1
25	On prépare cette composition de la même manière qu'à l'exemple 1, en mélangeant initialement les ingrédients de la phase polaire et en les mélangeant à l'huile, à température ambiante, environ. On mélange le produit de manière à obtenir une émulsion temporaire et, tandis que l'huile est ainsi bien dispersée dans la phase polaire,	
30	on met le produit émulsionné en flacon, et on bouche les flacons. Au bout de quelques heures de repos, l'émulsion se sépare en deux parties, liquides, entre lesquelles apparaît une surface de séparation qui devient de plus en plus nette au repos. Le produit est une excellente préparation pour laver la vaisselle lorsqu'on l'utilise	
35	comme les fluides ordinaires pour laver la vaisselle et, après avoir secoué et réémulsionné l'huile dans la phase polaire. Lorsqu'on l'utilise pour laver la vaisselle et lorsqu'on lui fait subir l'essai de détergence-pouvoir moussant normalisé décrit à l'exemple 1, on remarque une amélioration significative de la détergence et	
40	du pouvoir moussant, même lorsqu'on compare cette composition avec	

des compositions témoin qui contiennent des agents moussants supplémentaires et autres additifs pour améliorer leur action.

Lorsqu'on remplace 8 % de l'eau de la phase polaire par du diéthanolamide laurique-myristique, le pouvoir moussant dans l'eau douce est amélioré bien que, par ailleurs, la détergence et le pouvoir moussant soit identiques, ou meilleurs, avec le détergent liquide ne contenant pas de diéthanolamide laurique-myristique.

Si, dans cette composition modifiée, on remplace le diéthanolamide laurique-myristique par un autre alcanomamide ou mélange d'-  
d'alcanolamides d'acide(s) gras, par exemple par le monoéthanolamide laurique-myristique, le monoéthanolamide des acides gras de la noix de coco, le monoéthanolamide laurique, le diéthanolamide laurique, le diéthanolamide myristique-palmitique, ou le diéthanolamide palmitique ou autres mono- ou di-alcanolamides d'acides gras supérieurs dans lesquels les portions alcanoliques sont des alcools inférieurs, par exemple l'isopropanol ou le n-propanol, les compositions ainsi obtenues sont également des détergents efficaces et ont un pouvoir moussant élevé. C'est également le cas lorsqu'on ajoute des hydrotropes à la composition et lorsque, à la place de détergent organique synthétique anionique au magnésium, on utilise des sels détergents organiques synthétiques de métaux alcalins et ajoute l'ion magnésium à la composition à l'aide d'un sel minéral, par exemple le chlorure de magnésium ou le sulfate de magnésium. De même, lorsqu'on remplace l'alcool en totalité ou en partie par l'isopropanol ou autre alcool inférieur, on obtient des résultats comparables.

### EXEMPLE 3.

	<u>Parties.</u>
30 Polyalcoxy sulfate ammonique d'alcool gras supérieur (alcool de 13 à 14 atomes de carbone par molécule, le groupe alcoxy étant triéthoxy)	30
Diéthanolamide d'acides gras supérieurs (teneur moyenne en carbone des acides gras : 13)	10
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	4
35 Eau (désionisée)	21
Huile de soja	11,1

On prépare cette composition comme décrit aux exemples 1 et 2. Le produit est un détergent utile pour laver la vaisselle. Il mousse mieux qu'une composition similaire dans laquelle on remplace le  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  par de l'eau.

Lorsqu'on remplace l'huile de soja par l'huile de coton, d'arachide, de maïs ou d'oliv, ou leurs mélanges, on obtient un produit similaire. De même, lorsqu'on remplace le polyéthoxy sulfate ammonique d'alcool supérieur par un polyéthoxy sulfate de métal alcalin et d'alcool supérieur ou par d'autres polyalcoxy(inf.)sulfates ammoniques ou de métaux alcalins d'alcool supérieur, par exemple le tridécyl triisopropoxy sulfate de sodium, ou autre détergent anionique similaire, on obtient également des produits liquides à deux phases. C'est également le cas lorsqu'on fait varier les proportions d'alcool, d'huile, d'eau, de détergent anionique et d'ion magnésium dans les gammes précitées ou lorsqu'on modifie de manière similaire les proportions huile/phase polaire. Toutefois, lorsqu'on utilise un alcoylaryl sulfonate supérieur pour remplacer une partie du polyéthoxy sulfate d'alcool, en particulier si l'on utilise ainsi le tridécyl benzène sulfonate linéaire de magnésium, on obtient un produit ayant un pouvoir nettoyant et un pouvoir moussant améliorés.

EXEMPLE 4.

		<u>Parties.</u>
20	Triéthoxy sulfate ammonique d'alcool gras supérieur (alcool de 12 à 15 atomes de carbone)	13,0
	Dodécyl benzène sulfonate linéaire de sodium	23,0
	Monoéthanolamide laurique-myristique	5,0
	Sulfate de magnésium (anhydre)	1,0
25	Xylène sulfonate de sodium	5,8
	Alcool (éthanol dénaturé; SD-40)	15,8
	Eau (désionisée)	36,4
	Huile de coton	11,1

On prépare cette composition comme décrit à l'exemple 1. Le produit est un liquide satisfaisant pour laver la vaisselle dans lequel deux phases, une phase supérieure lipophile et une phase inférieure polaire se distinguent nettement, après séparation au repos. Lorsqu'on l'utilise de la manière précédemment décrite à l'exemple 1, il mousse très bien à dureté moyenne et élevée, mais ne mousse pas aussi bien qu'il est normalement désirable à faible dureté. Ce pouvoir moussant à faible dureté est amélioré par l'addition d'un supplément de 1 % de sulfate de magnésium, à la place de 1 % d'eau.

Lorsqu'on prépare un produit correspondant, à base d'huile

minérale (élgère, blanche, désodorisée, U.S.P.), au lieu d'huile de coton, le pouvoir moussant à l'eau douce diminue. Les compositions, sauf en ce qui concerne l'huile, sont identiques, à part la présence d'un supplément d'alcool de 1 % et d'une diminution de 1 % de la proportion d'eau dans la composition à base d'huile minérale, modifications qui ne sont pas considérées modifier le pouvoir moussant.

Le nombre de mini-assiettes lavées avec ces compositions est indiqué ci-dessous :

	D U R E T E.			
	<u>0</u>	<u>50</u>	<u>150</u>	<u>300</u>
Huile de coton	14	27	30	28
Huile minérale	4	9	29	30

On remarque, d'après ce qui précède, que les ions magnésium n'améliorent pas autant le pouvoir moussant de détergents liquides à deux phases contenant de l'huile minérale que celui de détergents à base d'huile végétale, huile de coton par exemple. La dureté est exprimée en  $\text{CaCO}_3$ , en parties pour un million.

#### 15 EXEMPLE 5.

On prépare un liquide pour laver la vaisselle, à deux phases, moussant de manière excellente, en opérant comme à l'exemple 1 et en utilisant 11 % d'huile de soja, 13 % de triéthoxy sulfate ammonique d'alcool gras supérieur (alcool de 12 à 15 atomes de carbone), 30 % d'alcoyl(sup.)(lauryl)benzène sulfonate de magnésium, 12 % d'alcool dénaturé (SD-40) et 45 % d'eau désionisée. Ce produit, à une concentration de 0,15 %, la concentration de l'essai normalisé, lave 29 mini-assiettes dans une eau ayant une dureté de 0 ppm., 36 assiettes à 50 ppm, 35 assiettes à 150 ppm et 32 assiettes à 300 ppm. On remarquera que le pouvoir nettoyant ne varie pas beaucoup dans cette gamme de dureté de l'eau.

On peut obtenir un bon produit en diminuant la teneur en alcoyl benzène sulfonate de magnésium détergent à une valeur de 25 % et en diminuant la teneur en alcool à 10 %, avec accroissement correspondant de la teneur en eau. Toutefois, ce produit est à peu près 10 % moins efficace pour laver la vaisselle à divers degrés de dureté de l'eau.

Dans les exemples ci-dessus, les mini-assiettes utilisées sont des verres de montre de laboratoire de 2,54 cm de diamètre. On les

recouvre d'une salissure graisseuse, en opérant comme suit. On fait fondre de l'huile de coton hydrogénée en chauffant jusqu'à 71°C, et on applique 1,2 g du produit fondu sur le verre de montre, après quoi on laisse vieillir à température ambiante pendant environ deux  
5 heures. On prépare ainsi un grand nombre de verres de montre.

Pour l'essai du pouvoir nettoyant d'une composition détergente liquide, on plonge une mini-assiette, ainsi salie, dans une solution de détergent à 0,15 %, recouverte de mousse, et on utilise une  
10 brosse en poil de chameau de 2,54 cm pour doucement faire passer la salissure dans l'eau, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus sur le verre de montre. Puis on traite un autre verre de montre de la même manière. Le point final de l'essai est le nombre de mini-assiettes dont on a pu ainsi éliminer la saleté tandis qu'il reste toujours de la mousse à la surface de l'eau de vaisselle pendant au moins  
15 dix secondes. L'eau est à 49° C.

L'essai ci-dessus s'est avéré reproductible et indique de manière satisfaisante le pouvoir nettoyant et moussant d'un produit liquide pour laver la vaisselle.

- REVENDEICATIONS. -

1 - Un détergent liquide caractérisé en ce qu'il comprend une partie supérieure, constituée par une couche huileuse et une partie inférieure formant corps polaire, la couche huileuse supérieure  
5 comprenant une huile ayant une densité inférieure à celle de la couche inférieure et le corps polaire inférieur étant constitué par une composition détergente anionique organique synthétique qui comprend un alcoylaryl sulfonate supérieur et un alcoyl(sup.)alcoxy éther sulfate, des ions magnésium et un alcool inférieur, la composition détergente anionique organique représentant de 5 à 60 %, les  
10 ions magnésium représentant de 0,1 à 10 % et l'alcool représente de 5 à 40 % du corps polaire, la proportion de corps polaire à couche huileuse étant comprise entre 2/1 et 30/1.

2 - Un détergent liquide suivant la revendication 1, caracté-  
15 risé en ce que l'alcoyl(sup.)alcoxy éther sulfate est un alcoyl éther sulfate d'un oxyde de polyalcoylène dans lequel le groupe alcoyle a de 10 à 18 atomes de carbone, l'oxyde de polyalcoylène est un oxyde d'alcoylène inférieur contenant de 1 à 8 groupes oxyde d'alcoylène, et l'alcool aryl sulfonate est un alcoyl(sup.)benzène  
20 sulfonate dans lequel le groupe alcoyle a de 10 à 18 atomes de carbone.

3 - Un détergent liquide suivant la revendication 2, caracté-  
risé en ce que l'alcoyl éther sulfate d'un oxyde de polyalcoylène et l'alcoylaryl sulfonate supérieur sont des sels de cations métalliques, d'ammonium, d'alcoyl(inf.)ammonium, d'alcanolamine infé-  
25 rieuse ou de mélanges de ceux-ci.

4 - Un détergent liquide suivant la revendication 3, caracté-  
risé en ce que l'ion magnésium est incorporé sous forme de sel de magnésium d'un détergent anionique organique synthétique.

30 5 - Un détergent liquide suivant la revendication 4, caracté-  
risé en ce que la source d'ion magnésium est un alcoylaryl sulfonate supérieur de magnésium qui constitue de 0,5 à 40 % du corps polaire.

6 - Un détergent liquide suivant la revendication 3, caracté-  
35 risé en ce que la source d'ions magnésium, dans le corps polaire, est un sel inorganique hydrosoluble qui constitue de 1,5 à 15 % du corps polaire.

7 - Un détergent liquide suivant la revendication 1, caracté-  
risé en ce que le corps polaire comprend de 2 à 25 % d'alcoyl(sup.)

alcoxy éther sulfate, de 3 à 40 % d'alcoylaryl sulfonate supérieur, avec plus d'alcoyl aryl sulfonate supérieur que d'alcoyl(sup.)  
alcoxy éther sulfate, de 0,2 à 5 % d'ions magnésium, de 9 à 20 % d'alcool et de 10 à 50 % d'eau, la proportion de ce corps polaire  
5 à la couche huileuse étant comprise entre 6/1 et 20/1.

8 - Un détergent liquide suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le corps polaire comprend de 10 à 20 % de polyalcoxy éther sulfate d'alcoyle supérieur dans lequel l'alcoyle supérieur contient de 10 à 18 atomes de carbone, le polyalcoxy est du type  
10 alcoxy à liaison éther de 2 à 3 atomes de carbone par groupe, deux à cinq de ceux-ci étant liés ensemble, et le cation formateur de sel est un cation ammonium ou alcanolamine inférieure, les ions magnésium sont fournis par un alcoyl(sup.)benzène sulfonate de magnésium dans lequel l'alcoyle supérieur a de 10 à 18 atomes de carbone,  
15 le corps comprenant un alcool inférieur de 2 à 3 atomes de carbone par molécule, la couche huileuse comprend moins de 25 % d'huile minérale et la proportion du corps à la couche huileuse est comprise entre 8/1 et 12/1.

9 - Un détergent liquide suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le corps comprend de 10 à 20 % de polyalcoxy éther sulfate d'alcoyle supérieur dans lequel l'alcoyle supérieur a de 10 à 18 atomes de carbone, le polyalcoxy est du type alcoxy à liaison éther de 2 à 3 atomes de carbone par groupe, de deux à cinq de ces groupes étant liés ensemble, et le cation formateur de sel est un  
25 cation ammonium ou alcanolamine inférieure, les ions magnésium sont fournis par un sel de magnésium inorganique hydrosoluble, l'alcool a de 2 à 3 atomes de carbone par molécule et il y a présence de 20 à 30 % d'alcoyl aryl sulfonate supérieur dans lequel l'alcoyle a de 10 à 14 atomes de carbone, l'aryle étant le benzène et le sulfonate  
30 étant un sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'alcanolamine inférieure, la couche huileuse comprend moins de 25 % d'huile minérale et la proportion du corps à la couche huileuse est comprise entre 8/1 et 12/1.

10 - Un détergent liquide suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le corps contient de l'éthanol comme ingrédient alcoolique, et contient de 4 à 11 % d'un mono- ou diéthanolamide d'acide gras supérieur d'un alcool inférieur et de 2 à 12 % d'un sel hydrotrope qui est un sel hydrosoluble d'un benzène ou toluène substitué par un alcoyle inférieur.

40 11 - Un procédé de lavag de la vaiss lle dans l'eau dure ou

71 25842

21.

2101710

d u e, à l'aide d'une composition contenant de l'huile pour la rendre douce aux mains plongées dans l'eau de vaisselle, caractérisé en ce qu'on secoue un récipient contenant une composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes jusqu'à obtention  
5 d'une émulsion homogène temporaire, on forme une solution des constituants de cette émulsion ou une dispersion de ces constituants dans l'eau de vaisselle et on lave la vaisselle avec cette solution ou dispersion, obtenant ainsi une excellente action nettoyante et moussante dans l'eau dure ou douce, malgré la présence de l'huile  
10 dans le détergent liquide.